

CAPÍTULO 1

SEMICONDUCTORES

INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos las características de los materiales semiconductores, su clasificación, como se forman, que los hace atractivos para la industria electrónica y como se diferencian del resto de los materiales. También se presenta al lector el Sulfuro de Cadmio, el material investigado en este trabajo y una revisión de lo que se ha hecho con el material en otras investigaciones así como las posibles aplicaciones del mismo.

1.1. Clasificación de la materia

Desde el punto de vista eléctrico, toda la materia puede ser clasificada en 3 grupos que son conductores, aislantes y semiconductores. Los materiales conductores son aquellos que, como su nombre lo indica, son capaces de conducir muy bien una corriente eléctrica en cualquier dirección. Por lo general en esta categoría se encuentran los metales pero existen otros materiales no metálicos como el grafito, el ITO, los plasmas y algunos polímeros caen en esta categoría. Por el contrario los materiales aislantes son aquellos que se oponen al paso de una corriente eléctrica y esta categoría está formada por la mayoría de los

plásticos, el SiO_2 y algunos polímeros pero el vidrio, el papel y el teflón son de los mejores aislantes.

Debido a que en este trabajo los semiconductores son el centro de atención. En la mayoría de los libros de estado sólido un semiconductor se define como un material cuya resistencia se encuentra en un rango de entre 10^{-2} - 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$. Otra forma de definirlo es como un material cuyo ancho de banda prohibido (definido más adelante) para la excitación de electrones se encuentra entre 0 y 3 electrón volts (eV). Una definición más coloquial es que son materiales con características que están entre las de un conductor y un aislante; relacionando la anterior definición con los valores de ancho de banda prohibida para un semiconductor, aquellos materiales con 0-eV de ancho de banda son metales o semimetales y aquellos materiales con más de 3 eV son aislantes aunque existen algunas excepciones a esto, como el diamante semiconductor que tiene 6 eV.

1.2. Características de los Semiconductores

El material semiconductor mejor conocido es el silicio. Sin embargo hay muchos semiconductores de diferentes variedades además del silicio. De hecho muchos minerales encontrados en la naturaleza son semiconductores tales como el Sulfuro de Zinc (ZnS), la Cuprita (Cu_2O) y la Galena (PbS), por nombrar algunos y sin mencionar los que están sintetizados en los laboratorios. Los materiales semiconductores son los materiales más versátiles conocidos por el hombre.

Los semiconductores se pueden formar en diferentes composiciones químicas y con una gran variedad de distintos cristales. Algunos de ellos son elementales como el silicio (Si). Otros pueden ser binarios o ternarios como el arseniuro de galio (AsGa). Muchos compuestos orgánicos, como el poliacetileno $(\text{CH})_n$, son semiconductores. Algunos presentan comportamientos magnéticos o ferroeléctricos como el SbSI . Algunos otros se convierten en superconductores cuando son dopados con suficientes portadores (GeTe y SrTiO_3). Incluso algunos

óxidos como el Cu_2O que se encuentra de manera natural y el ZnO , son semiconductores a pesar de que la mayoría de los óxidos son aislantes. [17]

Todos estos materiales mencionados y muchos otros más, se forman en diversas estructuras atómicas o redes que pueden ser estructuras cristalinas, poli cristalinas o amorfas. Incluso existen estructuras completamente diferentes de un mismo semiconductor (CdS con fase cúbica o hexagonal por ejemplo) como se verá un poco más adelante.

1.3. Estructuras de los semiconductores

Como se mencionó los semiconductores pueden formar diversas estructuras o redes y que, dependiendo de dicha estructura reciben diferentes clasificaciones. Aquellos materiales en los que los átomos del mismo esta acomodados en una manera irregular, sin ningún tipo arreglo corto o largo en el acomodo de los átomos, son llamados materiales amorfos. Aquellos materiales cuyos átomos están en un arreglo regular son conocidos como sólidos cristalinos. Sin embargo esta categoría tiene 2 categorías dentro de ella. La primera de ellas es que los átomos estén todos acomodados en el mismo arreglo estructural a lo largo del cristal completo y son llamados simplemente sólidos cristalinos. El otro tipo de sólidos son los poli cristalinos, en estos materiales el arreglo regular de átomos existe, pero solo en regiones pequeñas del cristal que pueden medir unos pocos angstroms a algunos centímetros. Un sólido poli cristalino está formado por muchas de estas pequeñas regiones cristalinas.

En los sólidos cristalinos las estructuras se forman de diferentes maneras, sin embargo todas pueden empezar con un bloque básico de construcción (celda unitaria) y es posible construir el cristal completo colocando bloques iguales a lo largo de las tres direcciones no coplanarias de la red del cristal.

Todos los posibles arreglos de estas celdas unitarias en un sólido cristalino pueden ser hechos mediante la red espacial, un concepto introducido por Bravais.

Esta red espacial es un arreglo de puntos de la red cristalina, de manera que la colocación de estos puntos en cualquier lugar del espacio descrito, es la misma para todos los puntos de la red. En general la simetría de una red espacial puede ser descrita mediante los vectores no coplanarios b_1 , b_2 y b_3 definida de una manera que cualquier punto de red $r(n_1, n_2, n_3)$ puede ser generado a partir de cualquier otro punto de red $r(0,0,0)$.

$$r(n_1, n_2, n_3) = r(0,0,0) + \mathbf{R} \quad (1.1)$$

Dónde:

$$\mathbf{R} = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \quad (1.2)$$

Es el vector transitorio y n_1 , n_2 y n_3 son enteros arbitrarios. En la figura 1.1 se observa un paralelepípedo unitario definido por los 3 vectores b_1 , b_2 y b_3 y 3 ángulos α , β , y γ . Esto es una celda unitaria convencional para una red de Bravais.

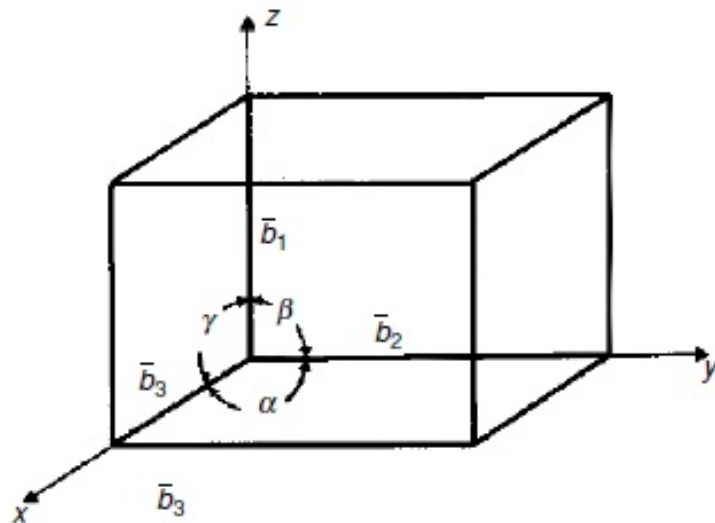


Figura 1.1: Paralelepípedo unitario de una red de Bravais.

Dependiendo del largo de los 3 vectores no coplanarios, los ángulos entre ellos y el número de puntos en la red de una celda unitaria, la red espacial o red cristalina puede ser dividida en siete sistemas de red y catorce redes de Bravais. Cada una de las redes de Bravais es única y no puede ser generada a partir de

otra, pero si son generadas mediante cualquier combinación de una red simple, una centrada en la base, una centrada en la cara y una centrada en el cuerpo [18].

Tabla 1.1: Siete sistemas de red y catorce redes de Bravais.

Sistemas de Red	Ángulos y Vectores	Redes de Bravais
Triclínica	$b_1 \neq b_2 \neq b_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple
Monoclínica	$b_1 \neq b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Simple, centrada en la base
Ortorrómbica	$b_1 \neq b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en la base, centrada en el cuerpo, centrada en la cara
Tetragonal	$b_1 = b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo
Trigonal	$b_1 = b_2 = b_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple
Hexagonal	$b_1 = b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	Simple
Cúbica	$b_1 = b_2 = b_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo, centrada en la cara

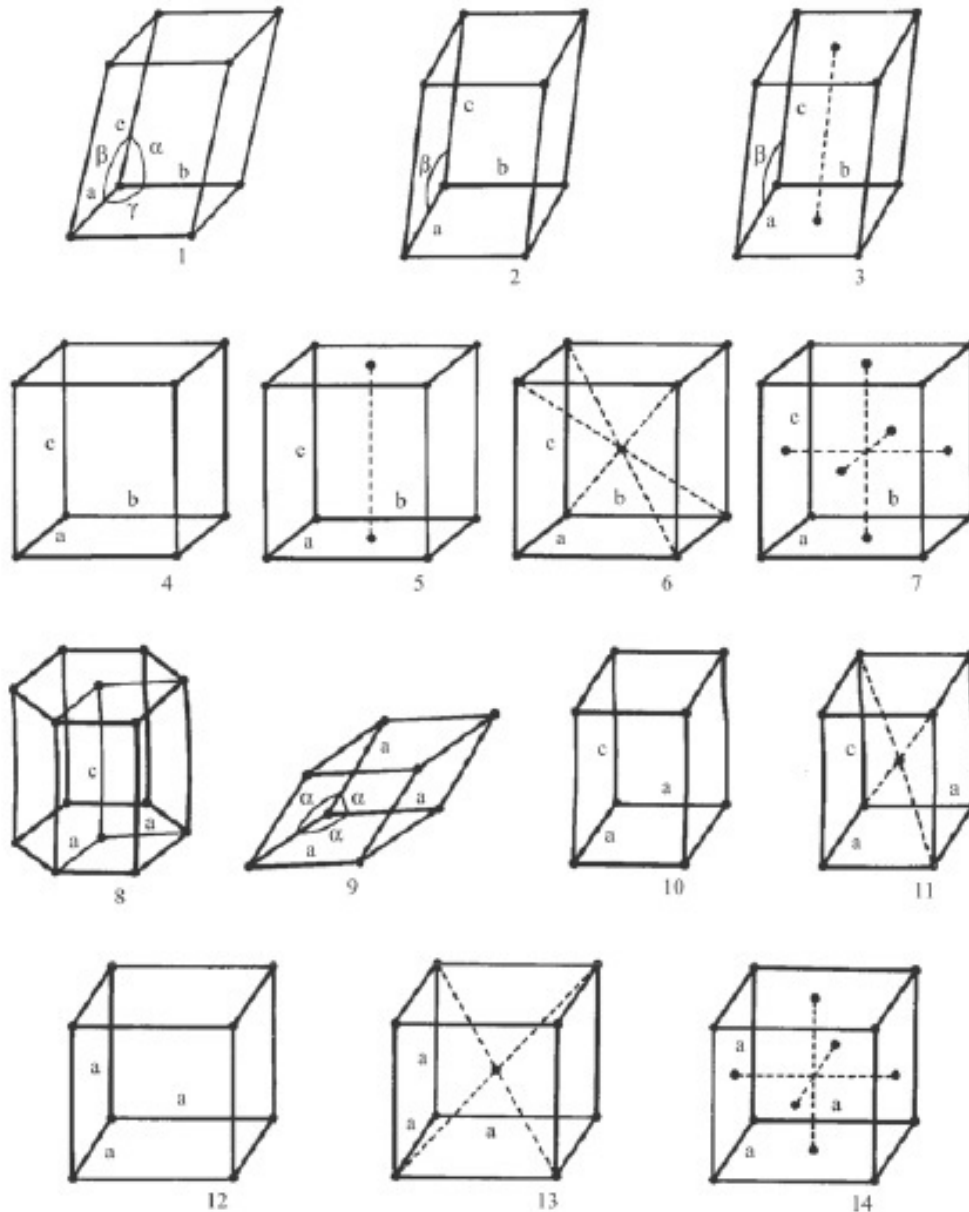


Figura 1.2: Las 14 redes de Bravais: (1) Triclínica simple, (2) Monoclínica simple, (3) monoclínica centrada en la base, (4) Ortorrómbica simple, (5) Ortorrómbica centrada en la base, (6) Ortorrómbica centrada en el cuerpo, (7) Ortorrómbica centrada en la cara, (8) Hexagonal, (9) Romboedro, (10) Tetragonal simple, (11) Tetragonal centrada en el cuerpo, (12) Cúbica simple, (13) cúbica centrada en el cuerpo, (14) Cúbica centrada en la cara. [18]

En la tabla 1.1 se observa cómo deben ser los ángulos y los vectores para obtener los 7 diferentes sistemas de red y las 14 redes de Bravais que se pueden

presentar y en la figura 1.2 se muestran estas 14 redes de Bravais en ilustraciones aproximadas.

Los semiconductores puros se comportan como aislantes a muy bajas temperaturas pero al ser sometidos a altas temperaturas o mezclados con impurezas su conductividad puede aumentar de forma considerable y llegar a alcanzar niveles cercanos a la de los metales. De esta forma una de las propiedades interesantes, es su capacidad de comportarse algunas veces como aislantes y otras como conductores. Esto se debe a que podemos modificar la resistividad en un semiconductor de diferentes maneras, por ejemplo mediante la adición de átomos dopantes, además de que los procesos electrónicos se pueden comprender con mayor facilidad y profundidad en los semiconductores que en otros materiales.

1.4. Bandas de energía en semiconductores

El semiconductor perfecto, es aquella sustancia que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos completamente llena (banda de valencia) a la temperatura de 0 K se separa de otra que se encuentra totalmente vacía (banda de conducción) por medio de una región angosta de estados de energía prohibida. El origen de esta banda de energía, puede ser explicada de la siguiente manera: cuando dos átomos similares se unen como sucede en un sólido, estos tienen que estar uno muy próximo al otro, de tal forma que las funciones de onda de sus electrones empiecen a superponerse, así los estados de todos los pares de spin de los electrones adquieren una energía que difiere ligeramente del valor del átomo aislado, dicho de otra manera el enlace atómico depende del número de electrones de valencia de los átomos formantes del enlace y de la electronegatividad de los mismos. Los electrones de la capa externa o electrones de valencia son los que determinan y forman los enlaces y los que en su momento pueden determinar el carácter conductivo, a dicho estado se le denomina banda de energía.

A temperaturas del cero absoluto (0°K), el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos de los electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica y pasar a la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía, esta estructura de bandas se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.3.

Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia, pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. El número de electrones de conducción y el número de huecos aumentan al incrementarse la temperatura, esta es una propiedad muy importante de los semiconductores, ya que la conductividad eléctrica aumenta al incrementarse la temperatura [19].

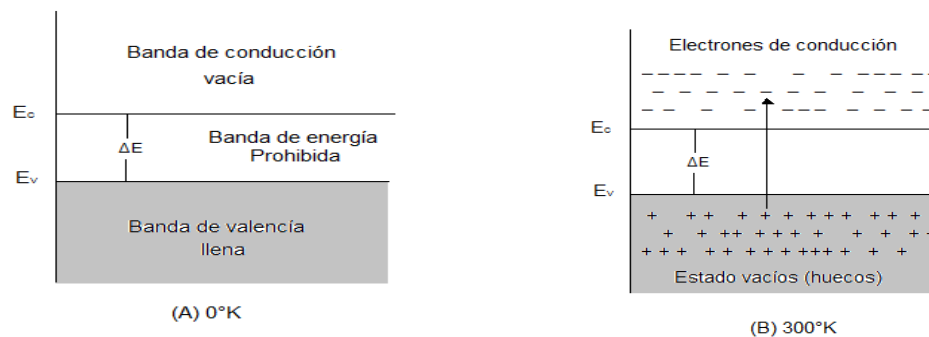


Figura 1.3: Banda de conducción y de valencia de un semiconductor. (A) en el cero absoluto. (B) a temperatura ambiente.

La energía que separa las bandas de conducción y de valencia se denomina energía de banda prohibida, ésta es la diferencia entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más alto de la banda de valencia. El punto más bajo de la banda de conducción se llama borde de la banda de conducción, el punto más alto de la banda de valencia se denomina borde de la banda de valencia.

Un semiconductor en el cual los huecos y los electrones se crean mediante una excitación térmica, luminosa o por bombardeo de electrones, y pasan únicamente de la banda de valencia a la banda de conducción a través de la banda prohibida de energía es conocido como semiconductor intrínseco. Los huecos y los electrones creados de esta manera a menudo se denominan portadores de carga intrínsecos, la conductividad en un semiconductor intrínseco originada por estos portadores de carga se llama conductividad intrínseca, en ésta, las concentraciones de electrones y huecos siempre son las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente un hueco [19]. Sin embargo un semiconductor no tiene que ser intrínseco para ser útil, introducir cantidades pequeñas de otros materiales o también la falta de algunos átomos dentro de la red del material puede cambiar las características del semiconductor que originalmente se tenía.

1.5. Dopaje de Semiconductores

En un material es posible observar que su red cristalina tiene ausencia de átomos dentro de su red cristalina. Estos átomos perdidos son conocidos como vacancias y dependiendo del material semiconductor estas vacancias pueden variar según el material. En un semiconductor elemental solo podrán existir vacancias de un solo tipo pero en un semiconductor binario como el CdS pueden existir vacancias de Cd (V_{Cd}) o vacancias de S (V_S).

Para lograr un cambio en un material semiconductor también es viable introducir otros materiales. A los materiales introducidos se les conoce como defectos puntuales o impurezas y existen diferentes tipos de defectos: sustitucionales, intersticiales y de Frenkel. [20]

Los defectos sustitucionales son impurezas que son únicamente encontradas en cristales con más de una sub-red y con átomos diferentes en cada una. Son resultado de una purificación incompleta del material o de una contaminación intencional y son referidos como defectos extrínsecos.

Los defectos intersticiales son átomos que se encuentran en los espacios entre la red cristalina. Pueden ser impurezas o matrices de átomos. Los defectos intersticiales pueden presentarse extrínsecos o intrínsecos en los semiconductores. Dependiendo de la densidad de defectos intersticiales las características del material pueden ser cambiadas por completo.

Los defectos de Frenkel son pares de vacancias y defectos intersticiales que son formados por un átomo que deja su sitio en la red cristalina dejando una vacancia y transfiriéndose a una posición dentro de la red. Estos defectos pueden ser producidos mediante procesos de difusión pero ocurren más comúnmente debido al choque de una partícula muy energética con un átomo que, debido al choque, se desplaza de su posición a una posición intersticial [20].

Una sustancia cuya mayoría de portadores de carga se origina debido a átomos de impurezas, es conocida como semiconductor extrínseco.

Las impurezas pueden proporcionar a un semiconductor intrínseco un desequilibrio en el número de electrones y huecos existentes. Si un semiconductor intrínseco recibe un átomo de impurezas y éste se puede ionizar fácilmente debido a la agitación térmica, de manera que pierda un electrón, es decir, se ioniza de tal forma que ocasiona un número mayor de electrones, se dice entonces que se trata de una impureza donadora, por lo tanto el semiconductor se denomina tipo-n, dado que los portadores de carga que están contribuyendo a la conducción son por lo tanto negativos. En el caso contrario cuando una impureza ocasiona que en el semiconductor exista un número mayor de huecos que de electrones el semiconductor es denominado tipo-p ya que la impureza es receptora, dado que los portadores de carga que contribuyen a la conducción son positivos.

Cuando hablamos de un semiconductor extrínseco, las impurezas aceptoras o donadoras generan entre las bandas de valencia y de conducción ciertos niveles de energía. Estos niveles se encuentran más cercanos al borde de la banda de conducción en el caso de los semiconductores tipo-n; y para el caso de los semiconductores tipo-p los niveles discretos aparecen más cercanos a la

banda de valencia [21]. El esquema de los niveles discretos de energía se muestra en la Figura 1.4.

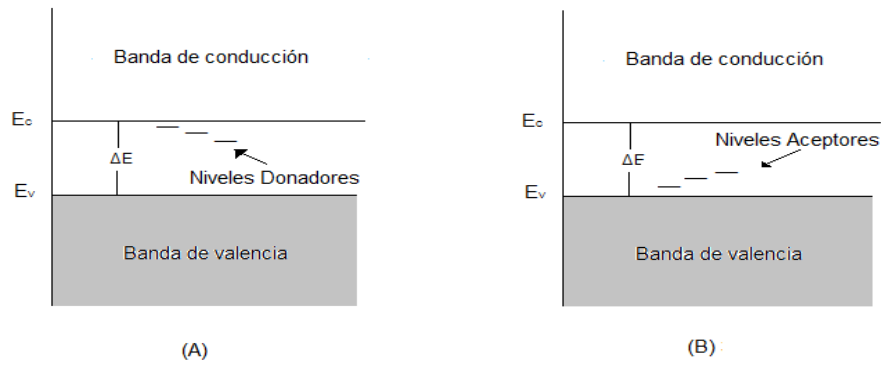


Figura 1.4. Bandas de conducción y de valencia de un semiconductor (A) tipo-n y (B) tipo-p.

1.6. Contactos metálicos

Cuando existen contactos de metal con un semiconductor para algunos dispositivos como diodos o transistores, no se puede utilizar simplemente cualquier metal. Para definir que metal se usará se debe conocer la función de trabajo. Para definirla es necesario definir otras cosas. Primero se toma un nivel de referencia conveniente para la energía, esto es, la energía de un electrón libre o en el vacío, E_0 . Esta representa la energía que tendría un electrón, si estuviera precisamente libre de la influencia del material dado. La diferencia entre E_0 y la energía de fermi (E_f) se llama función de trabajo, a la que comúnmente se le da el símbolo de $e\phi_m$ en unidades de energía, a menudo se da en ϕ , en volts, para materiales particulares. En el caso del semiconductor, la diferencia entre E_0 y E_f es una función de la concentración del contaminante en el semiconductor, dado que E_f cambia de posición dentro de la brecha que separa a E_v y E_c (Ancho de banda prohibida) conforme se hace variar la contaminación. Sin embargo la diferencia entre el nivel en el vacío y el borde de la banda de conducción es una constante

del material. Esta cantidad se llama afinidad electrónica y, convencionalmente, se denota como eX_s , en unidades de energía [22].

Cuando un metal hace contacto con un semiconductor, se forma una barrera en la interfaz entre estos dos. Esta barrera es responsable del control de la corriente así como el comportamiento de la capacitancia del contacto y es esto lo que define si un contacto es óhmico o rectificador. La altura de esta barrera está definida como:

$$e\phi_b = e\phi_m - eX_s \quad (1.3)$$

Donde $e\phi_m$ es la función de trabajo del metal y eX_s la afinidad electrónica del semiconductor. A esta barrera se le conoce también como barrera Schottky [23].

En un contacto rectificador la barrera de Schottky tiene un efecto en la corriente que es comparable al de un diodo y en el cual la curva de corriente contra voltaje no se comporta como una línea. En un diodo al comenzar a incrementar el voltaje desde cero, la corriente es demasiado pequeña, pero cuando el voltaje es suficientemente alto la corriente se dispara y es entonces cuando se dice que el diodo está encendido. Esta particularidad de los contactos metal-semiconductor es utilizada para fabricar diodos Schottky que no usan la unión p-n como su base de funcionamiento. El contacto rectificador es un contacto en el que no se requiere un comportamiento lineal de la corriente a diferencia del contacto óhmico.

Un contacto óhmico está definido como una unión metal-semiconductor con una resistencia de unión que es despreciable en relación a la del resto del material semiconductor. Un contacto satisfactorio no debe perturbar el desempeño de un dispositivo, debe ser capaz de proveer la corriente necesaria con la caída de voltaje más baja posible en la región activa del material.

En semiconductores con un ancho de banda prohibida amplio es difícil hacer buenos contactos óhmicos. No existen metales con funciones de trabajo lo

suficientemente bajos para crear una barrera baja. En esos casos se utiliza un material con una superficie altamente dopada o también se puede utilizar un material de un ancho de banda prohibida bajo con un dopaje del mismo tipo del material sobre el cuál se deposita el metal para hacer el contacto óhmico [24].

La función de trabajo ayuda que metales utilizar en un material dependiendo si se necesita un contacto óhmico o rectificador. Sin embargo no es la única característica de los semiconductores lo que nos ayuda a definir si serán adecuados para un dispositivo o no. En la siguiente tabla se pueden observar algunas características básicas de algunos semiconductores.

Tabla 1.2: Características de algunos semiconductores

Material	Estructura	Resistividad Ohm*m	Ancho de Banda Prohibida
Silicio	Diamante, Cúbica	1.00E+04	1.12eV
Germanio	Diamante, Cúbica	1	.67eV
Arsenuro de Galio	Cúbica	1.00E+08	1.424eV
Óxido de Zinc	Cúbica, Hexagonal	3.00E+03	3.37eV
Sulfuro de Plomo	Cúbica, Hexagonal		.37eV
Sulfuro de Cadmio	Cúbica, Hexagonal	2.00E+03	2.42eV

En la tabla 1.2 es posible comparar algunos semiconductores usando sus características, se puede observar entre los distintos materiales al Sulfuro de Cadmio (CdS). Este es un material de ancho de banda prohibida de 2.42eV y es el material que se eligió para este trabajo ya que por sus características, se ha demostrado que tiene un buen desempeño en materiales optoelectrónicos y transistores como se verá en la siguiente sección.

1.7. Sulfuro de Cadmio

El Sulfuro de Cadmio (CdS) es un material inorgánico sólido de color amarillo que se presenta de manera natural aunque como una impureza en otros minerales como el zinc o la wurtzita. En cualquier caso se puede presentar con 2 diferentes estructuras cristalinas que reciben nombres específicos la greenokita y la hawleyita. Estos 2 “diferentes” compuestos son únicamente variaciones de la estructura cristalina del CdS, estas dos variaciones son una estructura cúbica o una estructura hexagonal que se pueden determinar con un estudio de Difracción de Rayos-X [25,26].

El CdS es un semiconductor tipo-n de ancho de banda prohibida de 2.42eV y esto lo hace un excelente complemento para aplicaciones en celdas solares [9,10]. También se ha encontrado que es posible cambiar sus características eléctricas de diferentes maneras. Se ha reportado que lo anterior es posible mediante el uso de diferentes relaciones entre azufre (S) y cadmio (Cd) aunque esto también tiene un efecto en otras características del material [12]. Otra manera de cambiar las características eléctricas (y también estructurales) del material es mediante el control de los parámetros de depósito del material como la temperatura, el tiempo de depósito, el ambiente del depósito y la cantidad de thiourea utilizado en la reacción [13].

Otra faceta muy importante del estudio del CdS es el cambio de las características (sobre todo eléctricas) mediante el uso de dopantes. Existen reportes de que se ha dopado con níquel (Ni) donde se logra un dopaje de hasta 10.2% sin modificar de ninguna forma la estructura del CdS pero si modificando características eléctricas como el ancho de banda prohibido del CdS [14].

Se ha dopado también con manganeso (Mn) en el que se logró satisfactoriamente reducir el valor del ancho de banda prohibido (Band gap), pero al costo de modificar la morfología de la película aunque de manera favorable [15]. También se ha logrado dopar con galio (Ga) al CdS con resultados parecidos en

los que se logra reducir el band gap sin cambiar la estructura cristalina del material [16].

En otros trabajos de dopaje se han logrado resultados interesantes como por ejemplo, en un estudio de alto dopaje de CdS con boro (Bo) se encontró una foto-sensibilidad muy marcada por las películas dopadas, esta característica es atractiva para celdas solares de película delgada [17]. Otro resultado interesante es el mostrado en un trabajo de dopaje de CdS con cobre (Cu) en el que se registró que después de una determinada concentración de Cu en las películas, el CdS pasó de ser un material altamente compensado (tipo-n) a un material con características tipo-p [18]. Existen incluso algunos trabajos donde se ha dopado al CdS con plata (Ag) aunque sin estudios muy profundizados pero con aplicaciones fotovoltaicas [19,20].

Las aplicaciones para el CdS van desde las simples y bien conocidas fotorresistencias, celdas solares [9-11], hasta los transistores de película delgada TFT [2-4]. En un reporte de transistores con CdS se demuestra su viabilidad para circuitos CMOS y donde los procesos utilizados para la fabricación no sobrepasaron los 100°C haciéndolos factibles para sustratos flexibles [5].